

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-174418

⑬ Int. Cl.¹

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)7月29日

C 08 F 220/22
220/38

MMT
MMU

8620-4J
8620-4J
8723-4L

D 21 H 1/34

E*

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全10頁)

⑮ 発明の名称 ベルフルオロアルキル基を持つコポリマーの分散液

⑯ 特 願 平2-282059

⑰ 出 願 平2(1990)10月22日

優先権主張 ⑱ 1989年10月27日 ⑲ 西ドイツ(DE) ⑳ P3935859.3

㉑ 発 明 者 ユツタ・レツトガー ドイツ連邦共和国デー5000ケルン80・アンドレアス・グリ
ファイウス・シュトラッセ 20
㉒ 発 明 者 カルルー・ハインツ・バ ドイツ連邦共和国デー5090レーフェルクーゼン・ブルツク
ゾン ナーシュトラッセ 6
㉓ 発 明 者 ベルナー・マウラー ドイツ連邦共和国デー5090レーフェルクーゼン3・ドーム
ブリック 8
㉔ 出 願 人 バイエル・アクチエン ドイツ連邦共和国レーフェルクーゼン(番地なし)
ゲゼルシャフト
㉕ 代 理 人 弁理士 小田島 平吉
最終頁に続く

明 細 書

1 発明の名称

ベルフルオロアルキル基を持つコポリマー
の分散液

2 特許請求の範囲

1. ベルフルオロ化鎖中に少なくとも6個のC
原子を有するエチレン性不飽和ベルフルオロアル
キルモノマーおよびベルフルオロアルキル基を持
たないエチレン性不飽和モノマーのコポリマー又
はグラフトコポリマーの水性分散液において、さ
らに、少なくとも6個の互いに直線状に結合した
C原子を含み、1, 2-置換ビニル基を含むかあ
るいはビニル基を含まないエステル化合物を含む
ことを特徴とする分散液。

2. 特許請求の範囲第1項記載の水性分散液を
使用することを特徴とする、布巾、じゅうたん、
革及び紙の仕上げ法。

3 発明の詳細な説明

ベルフルオロ化鎖中に少なくとも6個のC原子
を有するエチレン性不飽和ベルフルオロアルキル

モノマーおよびベルフルオロアルキル基を含まな
いエチレン性不飽和モノマーのコポリマーおよび
グラフトコポリマーの水性分散液であつて、コモ
ノマーとして使用できないある種のエステル化合
物をさらに含む水性分散液は、布巾、革などの仕
上げに非常に適しており、優れた疎油および疎水
効果が得られる。

ベルフルオロアルキル(メタ)アクリレートと
併用して製造されたコポリマーおよびグラフトコ
ポリマーの水分散液は、文献中に数多く記載され
ており(例えばJP-A-83/59,277、
BE-A-677,859、DE-A-3,407,
361、DE-A-3,407,362、DE-A-
-1,953,345およびDE-A-1,953,
349参照)、多くの基材に疎水・疎油剤として
使用されている。

ベルフルオロアルキルコポリマー分散液の製造
におけるコモノマーとしてのアルキル(メタ)ア
クリレートの使用、および布の処理へのこのよう
な分散液の利用もすでに公知であり(例えばUS

-A-2,803,615およびUS-A-3,062,765参照)、疎油化仕上げに加えて疎水化も得られることが多い。

しかしながら、そのようなペルフルオロアルキルコポリマーを用いた疎油/疎水性のこれ以上の改良は、コポリマー分散液のフッ素含有成分を増加させることによつてのみ達成できる。

しかしこの利点は、硬質化および粘着化のような、それで処理した布の風合いに悪影響を及ぼす欠点を伴う。

従つて、フッ素含有成分を増加することなく、従つて上述の欠点を伴うことなく望みの疎油/疎水性を与える、効果の高い仕上げ剤を開発するという課題があつた。

かくして、本発明は、ペルフルオロ化鎖中に少くとも6個のC原子を有するエチレン性不飽和ペルフルオロアルキルモノマーおよびペルフルオロ基を持たないエチレン性不飽和モノマーのコポリマーおよびグラフトポリマーの水性分散液において、さらに少なくとも6個の互いに直鎖状に結合

R₁は、水素又はメチルであり、
mは、1~4であり、
nは、4~12である]

の化合物である。

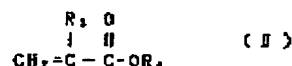
特に好ましいモノマー (I) は、

[式中、

R₁がC₁-C₃アルキルであり、
R₂が水素又はメチルであり、
mが2であり、
nが6~8である]

のものである。

一方、ペルフルオロアルキル基を含まないモノマーとして適しているものは、一般式



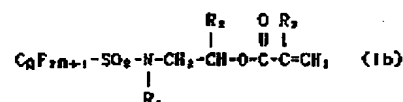
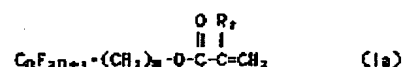
[式中、

R₁は、水素、メチル又はフッ素であり、
R₂は、C₁-C₃-アルキル基である]
のものである。

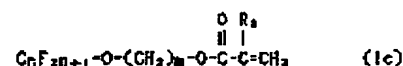
したC原子を含み、1、2-置換ビニル基を含むか又はビニル基を含まないエステル化合物を含むことを特徴とする分散液、および布巾、革および紙の処理へのその利用に関する。

この水性分散液は、約10~30重量%のコポリマー固体の含有率は重量%および約250~450nmの粒径を有する。

ペルフルオロアルキルモノマーとして適しているものは、式



および



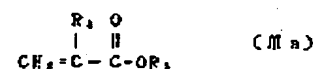
[式中、

R₁は、C₁-C₃アルキルであり、

好ましいモノマー (II) は、R₁-H又はメチルおよびR₂=C₁-C₃-アルキル基の化合物である。

例として挙げられるのは：ペヘニルアルコール、ステアリルアルコール、オレイルアルコール、ノニル又はオクタールアルコールあるいはこのようなアルコールの異性体混合物のアクリルおよびメタクリル酸エステルである。

さらにペルフルオロアルキル基を含まないモノマーとして適しているものは、式 (III)：



[式中、

R₁は、水素、メチル又はフッ素であり、

R_1 は、 C_1-C_7 -アルキルであり、

R_2 は、 C_1-C_7 -アルキル、 $-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-$ 、
 O

$-\text{CH}_2-\text{OH}$ 、 $-\text{CH}_2-\text{OCH}_3$ 又は $-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{CH}_3$ であり、

R_3 は、H、 CH_3 、F 又は Cl であり、

R_4 は、Cl、F、 OR_1 、フェニル、 $-\text{OCF}_3$ 、又は
 CN であり、

R_5 は、 C_1-C_7 -アルキルである]

の化合物である。

特に好ましいモノマー (III) は、酢酸ビニル又は
 プロピオン酸ビニルのようなビニルエステルお
 よび C_1-C_7 -アルコールのアクリルおよびメタ
 クリル酸エステルである。

各々の種類のモノマーを下記のような割合で
 含むコポリマーが好ましい：

式 (I) のペルフルオロアルキルモノマー

- 15 ~ 70 重量%、好ましくは 25 ~ 60 重量%、

る。

これらのエステル化合物製造に使用するのが
 好ましいモノヒドロキシ成分は、炭素数 1 ~
 22 のアルコール、例えばメタノール、エ
 タノールおよびプロパノールであり、又例え
 ばステアリルアルコール、およびオレイルア
 ルコールである。

ジオールの脂肪酸エステルは、炭素数 4 ~ 12
 の二価アルコール、例えば 1, 4-ブタン
 ジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサ
 ンジオール、1, 12-ドデカン
 ジオール又はネオペンチルグリコール等を含
 む。

本発明に従うエステル化合物のアルコール成
 分としての 3 価の化合物には、中でも、グリ
 セロール、トリメチロールプロパンおよびシ
 クロヘキサントリオールが含まれる。

使用可能なポリオールは、例えばペンタエリ
 トリトール、ソルビトールおよびマンニト
 ール、並びにグルコールやフルクトース等の単

式 (II) のモノマー

- 5 ~ 35 重量%、好ましくは 10 ~ 25 重量%、

式 (III) のモノマー

- 15 ~ 65 重量%、好ましくは 20 ~ 55 重量%。

水に不溶のモノマーが一般に好ましいが、硬
 油/硬水仕上げの間に種々の基材にある程度固着
 することを確実にするため、水溶性のモノマー
 も 10 重量%までの量で、好ましくは 2 重量%ま
 での量で使用される。

エステル化合物 (IV) として適しているものは：

1) 合成又は天然の、鎖長 C_4-C_{22} の飽和、不
 飽和および/又は置換脂肪酸のモノ、ジ-、
 トリおよびポリオールとのエステルおよび/
 又は部分エステル。好ましい脂肪酸は、オレ
 イン酸、ステアリン酸、アラキシン酸、ペヘ
 ン酸、パルミチン酸、ミリスチン酸、リノール
 酸、リノレン酸、ラウリン酸、エレオステア
 リン酸および天然物から得られる脂肪酸であ

糖および蔗糖、マルトース、乳糖およびラフ
 イノース等のオリゴ糖である。

天然エステルおよび部分エステルとして適し
 ているのは、牛脂、鯨油、牛脚油、バーム油、
 オリーブ油、落花生油、とうもろこし油、あ
 まに油、なたね油、大豆油、ひまわり油、コ
 コナツ油、バーム核油、ひまし油およびパプ
 ヲサ油である。

2) ジ-、トリおよびテトラカルボン酸の、鎖長
 C_4-C_{22} の飽和および不飽和脂肪酸アルコ
 ールとのエステルおよび/又は部分エステル。
 カルボン酸成分の例として挙げられるのは、
 炭素数 4 ~ 10 のジカルボン酸、例えばセバ
 シン酸、フタル酸およびイソフタル酸、トリ
 カルボン酸、例えばクエン酸およびトリメリ
 ヲト酸、およびテトラカルボン酸としてピロ
 メリツト酸である。

3) 分子量が約 1,000 ~ 8,000 の多価アル
 コールと多価基性カルボン酸を基にしたポリ
 エステル。

エステル(IV)は、鎖に少くとも6個の炭素原子を含んでいるのが好ましい。

(1)~(3)で述べたエステルは、混合物として使用しても有利である。本発明に従い使用するエステル化合物は公知である。本発明に従うコポリマー製造においては、エステル化合物を直接使用しても良いが一製造は乳化重合法で行うので水性乳液の形態で使用するより有利である。

水性乳液は、該エステル化合物を5~40重量%の濃度で含み、好ましいものは10~30重量%である。乳液の調製に使用できる乳化剤は、非イオン性、アニオン性又はカチオン性、あるいは、アニオン性/非イオン性又はカチオン性/非イオン性界面活性化合物の組み合わせで良く、乳化する化合物およびそれらの混合物に対し2~25、好ましくは5~15重量%で良い。乳化の方法は一般的に公知である。

本発明によるペルフルオロアルキルコポリマー分散液の製造のために、上記のエステル化合物は、共重合に用いられるモノマーの合計量に対して2

アルカノールアミンとの反応によつて得られる環状樹脂およびメラミン樹脂である。

この場合の特に好ましい具体例は、このようなメラミン縮合物とパラフィン留分又はパラフィンワックスの組み合わせである。

本発明の分散液は、すでに公知の方法、例えば水中における乳化重合法によつて製造する。

共重合反応においては、補助溶媒を使用するのが有利で、それについては例えば：US-A-3,062,765に記載されている。さらに、水と不混和性の補助溶媒、例えばアルキルアセテート、アルキルプロピオネート又はクロロフルオロカーボン等を使用することも可能である。エチルアセテート又はメチルプロピオネートの使用が特に有利である。重合が終了した後補助溶媒は蒸留により除去する。

乳液は、攪拌装置、超音波装置又はホモジナイザーで調製する。

重合反応は、遊離ラジカルを形成する試薬により開始する。遊離ラジカルを形成する試薬として

~50、好ましくは5~35重量%使用する。

本発明による水分散液は、例えばDE-A-3,407,361および3,407,362に記載されているような他のポリマー、特に例えばDE-A 956,990に記載されているような親水性ビニルポリマー(V)および/又は縮合物(VI)を、一場合によつてはグラフト主鎖として一含んでいても良く、その量はコポリマー(I)、(II)および(III)に対して8~30重量%が好ましい。

ビニルポリマー(V)の例として選んでいるのは、イソブチルメタクリレート又はブチルアクリレートのような(メタ)アクリレートのコポリマーで、例えばステアリルメタクリレートのように親水性アルキル基を含むモノマーを少くとも1種含んでいるものである。

縮合物(VI)の例として選んでいるのは、例えばEP-A-324,354に述べられているような、ヘキサメチロールメラミンペンタメチルエーテルと脂肪族および場合によつてはメチルジ

選んでいるのは、例えばアゾジ-イソブチロニトリルのような脂肪族アゾ化合物、および有機あるいは無機ペルオキシドであり、これらの試薬は通常の量で使用する。有機ペルオキシドとして挙げられるものは：ジベンゾイルペルオキシドのようなジアシルペルオキシド、tert.-ブチルヒドロペルオキシドのようなヒドロペルオキシド、およびジシクロヘキシルペルカーボネートのようなペルカーボネートである。無機ペルオキシドとしては、過硫酸のアルカリ金属塩が特に選んでいる。

重合反応の温度は、一般に100℃までであり、50~100℃が好ましく、60~90℃が特に好ましい。

共重合反応は、酸化還元系を用いることにより40℃以下で行うこともできる。開始系として選んでいるのは例えば、ペルオキシジサルフェートとビスルファイト又はチオサルフェートのような還元性硫黄化合物の混合物あるいはジアシルペルオキシドと3級アミンの組み合わせである。メルカプト化合物又は脂肪族アルデヒドに甚く公知の

遷移剤を、分子量又は分子量分布の調節に用いることができる。

通常のアニオン、カチオン又は非イオン性乳化剤およびイオン性および非イオン性乳化剤の組み合わせを、本発明の分散液の安定化およびモノマー乳剤の調整のために使用することができる。

使用するカチオン性乳化剤としては、第四アンモニウムおよびピリジニウム塩、例えばステアリルジメチルベンジルアンモニウムクロリド又はN, N, N-トリメチル-N-ベルフルオロオクタンスルホンアミドプロピルアンモニウムクロリドがある。

アニオン性乳化剤の例は、アルキルスルホネート、アルキルアールスルホネート、脂肪族アルコールスルホネート又はスルホはく酸エステルおよびさらに、ベルフルオロアルキル基を含む乳化剤、例えばベルフルオロオクタンスルホン酸のアンモニウム又はテトラエチルアンモニウム塩又はN-エチル-N-ベルフルオロオクタンスルホニルグリシンのカリウム塩である。

分散液は、これらの素材に疎油および疎水性を与える。

本発明の分散液は、フッ素を含む又はフッ素を含まない他の分散液と組み合わせて用いることもできる。

じゅうたんの仕上げのために、本発明によるコポリマーおよびグラフトポリマーは、本発明に従って使用するエステル化合物を含む水性分散液の状態で、好ましくは例えばDE-A-3,307,420に記載されているような有機シロキサンのコロイド水性分散液と組み合わせ、および場合によつては他のフッ素含有分散液と組み合わせ使用される。

驚くべきことにここで本発明による分散液は、布、革および紙のような基材を処理すると非常に改良された疎油および疎水効果を与えることが発見された。

天然および合成材料、例えば革、紙、繊維、糸、不織布および織物およびメリヤス生地、特にセルロースとその誘導体、および又はポリエステル、ポ

コポリマー分散液の貯蔵安定性は、特に非イオン性乳化剤により増加する。

非イオン性乳化剤の例は、ポリグリコールエーテル、例えばブロック構造を持つものも含めてエチレンオキシド/プロピレンオキシドコポリマーならびに脂肪族アルコール、アルキルフェノール、脂肪族、脂肪族アミドおよびソルビトールモノオレエートのアルコキシ化物、特にエトキシ化物である。

好ましい具体例において、(I)、(II)および(III)の重合は、(IV)の存在下および場合によつては(V)および/又は(VI)の存在下で行う。この場合(V)および(VI)は、水分散液の状態で使用するのが好ましい。

本発明の分散液は、天然および合成材料、例えば革、紙、繊維、フィラメント、糸、不織布、織物およびメリヤス生地、特にセルロースとその誘導体およびポリエステル、ポリアミドおよびポリアクリロニトリル素材、毛又は絹でできているじゅうたん等の処理に非常に適しており、本発明の

リアミドおよびポリアクリロニトリル素材、毛、絹などで作られているじゅうたんは、本発明の分散液を使用し、好結果で疎油および疎水性仕上げを行うことができる。

上述のエステル化合物を加えて製造した本発明の分散液を使用すると、その性質に大きな影響を持つベルフルオロ含有成分の分散液中の含有量を増すことなく、疎油および疎水性を改良することができる。

通常の疎油および疎水仕上げ配合剤は、樹脂中のベルフルオロ含有成分の含有率をかなり増さない、同等の疎油/疎水仕上げを達成できず、それによつてその配合剤で処理した材料に硬化および粘着などの欠点が生じ、例えばこの配合剤で処理した布の風合いなどの特性に悪影響を及ぼす。これらの欠点は、本発明のコポリマー分散液の使用により避けることができる。

仕上げは公知の方法例えば室温〜40°における浸液法あるいはパッド法、およびスロットパッド法、噴霧又は泡剤適用およびそれに続く80〜

180℃で、好ましくは120～150℃における温度処理によつて行うことができる。

実施例

実施例A

グリセロールモノオレート乳化

すりガラスフランチを持つ24の容器中で、240重量部のグリセロールモノオレート(約50%のモノグリセリドおよび約3.8%のジ-および12%のトリグリセリドの混合物)を7.2重量部のC₁₂-C₁₄-アルキルジメチルベンジルアンモニウムクロリド(水中、濃度約50%)および4.8重量部の約56エチレンオキシド単位を含むオレイルアルコール-エチレンオキシド付加物と共に、すりガラスフランチのついた攪拌機を用い、70℃にて30分間攪拌し、均一油相が存在するようにする。攪拌機をULTRA-TURRAX分散装置に換え、1.008重量部の脱イオン水(温度:60～70℃)を45～60分かけて滴下する(分散装置の回転速度:1分当り10,000回転)。粒径0.1～0.6μmで濃度約20%の安定

間攪拌し、均一油相が存在するようにする。

60℃の脱イオン水1.200重量部を、すりガラスフランチを持つ24の容器中でULTRA-TURRAX分散装置にて機械的に攪拌する(1分当り10,000回転)。加熱可能(60℃)は滴下ロートを通して有機相をこの第1成分に約30分かけて量りこむ。最後にさらに5分続けて分散装置を回転させる。

調整の終わった乳液の固体含有量は約21.5%である。

実施例1

以下の溶液を室温で調製し、15分間攪拌する。

溶液1

143.1 重量部の 例Aに従つて調製した乳液

10.25 " 10エチレンオキシド単位を含むエトキシ化ノニルフェノール

4.16 " ベンジルドデシルジメチルアンモニウムクロリド

その後540重量部の脱イオン水を加え、溶液を攪拌しながら50℃に加熱する。

な水性乳液が得られる。

実施例B

グリセロールトリオレエートの乳化

グリセロールトリオレエートを例Aで述べたと同様の方法で乳化する。

原料物:

240 重量部の グリセロールトリオレエート

24 " 2-エテルヘキサノール-プロピレンオキシド-エチレンオキシド付加物(8プロピレンオキシド単位、6エチレンオキシド単位)

1.056 " 脱イオン水

濃度約20%の安定な水性乳液が得られる。

実施例C

ひまわり油の乳化

300重量部のひまわり油を28.5重量部のC₁₂-C₁₄-アルキルアルコール-エチレンオキシド付加物(約4モルのエチレンオキシド)および1.5重量部のひまし油と約30モルのエチレンオキシドの反応生成物と共に60℃にて30分

以下の溶液2は50℃で調製し、溶液3は30℃で調製する。

溶液2

450 重量部の 酢酸エチル

43.4 " N-メチル-N-ベラフルオロオクタンスルホンアミドエチルメタクリレート

12.7 " ステアリルメタクリレート

18.45 " 酢酸ビニル

溶液3

0.918 重量部の ジラウロイルベルオキシド

0.267 " 1-ブチルベルビバレート

6.4 " 酢酸エチル

溶液1および2と共に50℃にし粒径が1定になるまで40～50℃にて乳化機中で乳化する。得られた乳液を攪拌機、逆流冷却器および内部温度計を備えた反応器に入れ、30℃にて冷却する。その後溶液3を30℃にて量り入れ、溶液を30～40℃で15分間攪拌する。それから30分かけて60℃に加熱し、60～70℃で1時間攪

拌する。その後70～80℃で3時間反応させ、その間酢酸エチルは追加してつけた蒸留装置により留去する。混合液は、続いて83～85℃にてさらに2時間、85～90℃にて3時間搅拌する。

固体含有率： 14.4%

固体中のフッ素含有率： 20.1%

平均粒径： 367nm

(光散乱により)

実施例2

a) 以下の溶液を室温で調製し、30分間搅拌する。

溶液1

143.1 重量部の 例Aに従って調製した乳液

10.25 " 10エチレンオキシド単位を含むエトキシ化ノニルフェノール

4.18 " ベンジルデシルジメチルアンモニウムクロリド

その後540重量部の脱イオン水を加え、溶液を搅拌しながら50℃に加熱する。

以下の溶液2を50℃および溶液3を30℃

その後30分かけて60℃に加熱し、60～70℃にて1時間搅拌する。それから70～80℃にて3時間反応させ、その間酢酸エチルは追加してつけた蒸留装置により留去する。混合液は、続いてさらに85℃にて3時間、85～90℃にて1時間搅拌する。

固体含有率： 15.4%

固体中のフッ素含有率： 17.9%

平均粒径： 225nm

(光散乱により)

b) グラフトベースの調製

例えばDE-A-3,800,845およびUS特許2,398,569に述べられているように、グラフトベースに使用できるメラミン縮合生成物は、例えばアミノトリアジンのメチロール化生成物又はそれらのエーテル化およびエステル化生成物と例えば脂肪族カルボン酸およびアミンとの重縮合反応によつて得られる。この場合、カルボン酸を最初にメラミン誘導体と反応させ、その後アミノ成分

で調製する。

溶液2

450 重量部の 酢酸エチル

43.4 " N-メチル-N-ベラフルオロオクタンスルホンアミドエチルメタクリレート

12.7 " ステアリルメタクリレート

18.45 " 酢酸ビニル

14.63 " 実施例2b.)によるグラフトベース

溶液3

0.918 重量部の ジラウリルベルオキシド

0.267 " tert.-ブチルベルビバレート

0.4 " 酢酸エチル

溶液1および2を共に50℃とし、粒径が一定になるまで乳化機中で40～50℃にて乳化する。得た乳液を攪拌機、還流冷却器および内部温度計を備えた反応器に入れ、30℃に冷却する。それから溶液3を30℃にて盛り込み、混合液を30～40℃にて30分間搅拌する。

を反応させる(DE-A-956,990参照)。調製されるグラフトベースは例えば：b.)1モルのヘキサメチロールメラミンベンタメチルエーテル、1.5モルのベンチン酸および0.9モルのN-メチルジエタノールアミンを130℃にて3時間反応させて得た縮合生成物50重量%および融点52℃のベラフィン50重量%の混合物；

b.)約50%のC₁₈-、約40%のC₂₀-、約5%のC₂₂-および約5%の他のカルボン酸から成る工業用脂肪酸3モルを80℃にて溶解し、1モルのヘキサメチロールメラミンを加え、成分を160～190℃にて24時間反応させて得た重縮合物。

実施例3

実施例2a.)で述べた溶液を用い、そこで述べた方法で調製するが、溶液2がグラフトベース2b.)の代りに7.32重量部の調整縮合生成物

b.) を含む点だけが異なる。

固体含有率: 18.8%

固体中のフッ素含有率: 18.9%

実施例 4

コポリマー分散液を実施例 2 a.) に述べられているように調製するが、例 A に従つて調製したグリセロールモノオレートに乳液を加えず、実施例 2 e.) で述べたと同量を混合が終り、調製の終わったコポリマー分散液の高留が終つた後で加える点だけが異なる。

固体含有率: 15.3%

固体中のフッ素含有率: 17.9%

実施例 5 (比較)

実施例 2 a.) で述べた溶液を用い、そこで述べた方法で調製を行うが、溶液 1 が例 A で調製した本発明に従つて使用されるエステル化合物の水溶性乳液を含まない点だけが異なる。

固体含有率: 14.4%

固体中のフッ素含有率: 22.8%

平均粒径: 471nm

実施例 2 a.) と同様の方法で、そこで述べられている溶液を使用して調製するが、溶液 1 が例 A によつて調製したエステル化合物の水溶性乳液の代りに 2.8.7g のあまに油を含む点だけが異なる。

固体含有率: 18.2%

固体中のフッ素含有率: 17.5%

実施例 9 (使用)

実施例 1 に従つて水分散液を調製する。この分散液 40 重量部および DE 3.307.420 で述べられているような有機シロキサンのコロイド水性分散液 60 重量部を混合する。

濃度 2.5% のこの混合物の水溶性乳液をポリアミドじゆうたんの(残留水分 3.0% のクフト製品、バイル重量: 500g/㎡) に(バイル重量に対して) 1 重量% の該混合物の含浸量がじゆうたんに染るように適用(噴霧使用)する。

その後カーベントを 125~150℃にて 5~15 分乾燥し、給合を行い、カーベントを温度 23℃、大気の相対湿度 65% にて 24 時間状態調整し、その後技術的試験を行う。

(光散乱による)

実施例 6

実施例 2 a.) で述べられている溶液を用い、そこで述べられている方法によつて調製を行うが溶液 1 が、例 A に従つて調製したエステル化合物の水溶性乳液の代りに例 B に従つて調製した同量の乳液を含む点だけが異なる。

固体含有率: 15.5%

固体中のフッ素含有率: 17.9%

平均粒径: 295nm

(光散乱による)

実施例 7

実施例 2 a.) と同様の方法により、そこで述べられている溶液を使用して調製を行うが、溶液 1 が例 A に従つて調製したエステル化合物の水溶性乳液の代りに、例 C によつて調製した同量の乳液を含む点だけが異なる。

固体含有率: 16.5%

固体中のフッ素含有率: 17.9%

実施例 8

ポリアミドじゆうたんの仕上げに実施例 2~8 に従つて調製した分散液を類似の方法で使用した。技術的試験の結果は表 1 に示す。

表 1

	疎油性 ¹⁾	疎水性 ²⁾
実施例 1	3-4	60/40-50/40
実施例 2	5	20/80
実施例 3	4-5	30/70-20/80
実施例 4	5	20/80
実施例 5	2	60/40
実施例 6	5	20/80
実施例 7	2-3	30/70-20/80
実施例 8	3-4	40/60-30/70

本発明に従つて使用するエステル化合物なしで調製したコポリマー分散液(実施例 5)に比べ、本発明によるコポリマー分散液は疎油化および疎水化作用両方において顕著な増進を示す。これらのコポリマー分散液で仕上げをしたじゆうたんの

汚染性も同様に改善され、需要が増している。

- 1) AATCC試験法118による(5は4より良い)
- 2) 水性-イソプロパノール溶液に対する安定性
(水/イソプロパノール=60/40は70/30より良い)

本発明の主たる特徴および態様は以下のとおりである。

1. ペルフルオロ化鎖中に少なくとも6個のC原子を有するエチレン性不飽和ペルフルオロアルキルモノマーおよびペルフルオロアルキル基を持たないエチレン性不飽和モノマーのコポリマー又はグラフトコポリマーの水分散液において、さらに少なくとも6個の互いに置換状に結合したC原子を含み、1,2-置換ビニル基を含むかあるいはビニル基を含まないエステル化合物を含むことを特徴とする分散液。

2. エステル化合物として

a) 合成又は天然の、鎖長がC₄-C₁₂の飽和、

[式中、

R₁は、C₁-C₄アルキルであり、

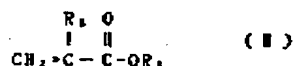
R₂は、水素又はメチルであり、

mは、1~4であり、

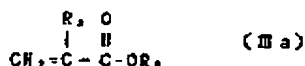
nは、4~12である]

に対応するペルフルオロアルキル(メタ)アクリレートである第1項記載の分散液。

4. ペルフルオロアルキル基を持たないモノマーが式



および



又は



又は

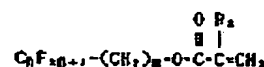


不飽和および/又は置換脂肪酸とモノ、ジ、トリおよびポリオールのエステルおよび/又は部分エステル、

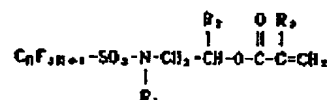
b) ジー、トリおよびテトラカルボン酸と鎖長C₄-C₁₂の飽和又は不飽和脂肪族アルコールのエステルおよび/又は部分エステル、

c) 分子量が約1,000~8,000の多価アルコールおよび多塩基性カルボン酸を基にしたポリエステルを含む第1項記載の分散液。

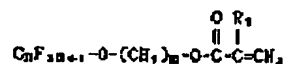
3. ペルフルオロアルキルモノマーが式



および



および



[式中、

R₁は、水素、メチル又はフッ素であり、

R₂は、C₁-C₁₂-アルキル基であり、

R₃は、C₁-C₄-アルキルであり、

R₄は、C₁-C₁₂-アルキル、-CH₂-CH-CH₂、

-CH₂-OH、-CH₂-OCH₃又は-CH₂-O-C(=O)-CH₃であり、

R₅は、H、CH₃、F又はClであり、

R₆は、Cl、F、OR₁、フェニル、-OC-R₁又はCNであり、

R₇は、C₁-C₁₂-アルキルである]

に対応するものである第1項記載の分散液。

5. ペルフルオロアルキル基を持たないモノマーがC₁-C₁₂-アルカノールのビニルエステル又はアクリルおよびメタクリルエステルおよびC₁₂-C₂₂-アルカノールのアクリルおよびメタクリルエステルである第1項又は4項に記載の分散液。

6. グラフトベースとして疎水性ビニルポリマーおよび/又は重合体を使用された第1項記載の分散液。

7. 分散液に付加的に含まれる、炭素数が少くとも6個の非共重合エステル化合物の含有率が使用したモノマーに対して2~50重量%、好ましくは5~35重量%である第1項記載の分散液。

8. 第1項記載の水分散液を使用することを特徴とする布、じゆうたん、革および紙の仕上げ法。

9. 第1項記載の分散液と他のフッ素含有ポリマー分散液の組み合わせを使用する第8項記載の方法。

10. 第1項記載の分散液とポリシロキサン分散液の組み合わせを使用する第8項記載の方法。

特許出願人 バイエル・アクチエンゲゼルシャフト

代理人 弁護士 小田島 平 吉 

第1頁の続き

⑥Int. Cl. ³	識別記号	庁内整理番号
C 14 C 9/00		7141-4F
D 06 M 15/277		9048-4L
D 21 H 19/20		
// C 09 K 3/18	1 0 2	8318-4H
	1 0 3	8318-4H

⑦発 明 者	ロルフ・フオルカー・マイヤー	ドイツ連邦共和国デー4150クレーフェルト・ブーフハイマーシュトラッセ 23
⑧発 明 者	ビルフリート・コルトマン	ドイツ連邦共和国デー5992ナハロット・ビプリングベルデ・ヒンターフェゼルデ 27
⑨発 明 者	ペーター・ゼリンガー	ドイツ連邦共和国デー5090レーフェルクーゼン・フィヒテシュトラッセ 35